- (12) JP Document Kokai (A) 57-192405
- (43) Date of Publication: 1982.11.26.
- (51) Int. Cl.: C 08 F 2/44
- (54) Title of the Invention: Method for Exposing to Light in

Liquid

(72) Inventor: Michio YAMAURA

compound and an oxidising agent.

(71) Applicant: Teijin K.K.

Claims

- 1. A method for exposing to light in liquid wherein a cured product of a radical polymerisable resin is immersed in a solution and exposed to light to remove surface tack, characterised in that the said solution is an aqueous solution of thiourea oxide type compound or an aqueous solution containing thiourea type compound and/or thiourea oxide type
- A method for exposing to light in liquid according to Claim 1 characterised in that the said thiourea oxide type compound is thiourea oxide and/or an oxide of an aliphatic type thiourea.
- A method for exposing to light in liquid according to Claim 1 characterised in that the said thiourea type compound is thiourea and/or an aliphatic type thiourea.
- A method for exposing to light in liquid according to Claim 1 characterised in that the said immersing liquid contains an alkaline substance.

STN Karlsruhe

LI ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2002 THOMSON DERWENT

Full Text

AN 1983-03126K [02] WPIDS

DNC C1983-003105

TI Forming resin relief for printing material - by digesting cured resin in aq. soln. of e.g. thiourea oxide and oxidising agent, and exposure.

DC A89 E16 G06.

PA (TEIJ) TEIJIN LTD

CYC I

PI JP 57192405 A 19821126 (198302) +

6p

PRAI UP 1981-65168 19810501

IC C08F002-44

AB JP 57192405 A UPAB: 19930925

. Process comprises (a) digesting the cured resin in aq. soln. . of thiourea oxide cpd. or aq. soln. contg. thiourea cpd. and/or thiourea oxide cpd. and oxidising agent and (b) exposure of the cured resin to remove surface tackiness.

Pref. thiourea oxide cpd. is thiourea oxide and/or aliphatic thiourea oxide. Thiourea cpd. is pref. thiourea and/or aliphatic thiourea. The aq. soln. pref. contains basic cpd. Resin is pref. resin compsn. contq. prepolymer having at least 1 polymerisable double bonds 1 mol. and/or soluble polymer, radical-polymerisable unsatd. monomer and heat or light polymerisation initiator and as the prepolymer or the soluble polymer, unsaturated polyester, unsaturated polybutadiene, styrene-butadiene thermoplastic elastomer or styrene-isoprene thermoplastic elastomer pref. is used.

Method is used for forming reliefs for printing materials.

FS CPI

FA AB

MC CPI: A11-C02B; A12-L02B; A12-W07C; E10-A09C; E10-A13A; G05-A02; G05-A03; G06-D05; G06-F03; G06-G

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

57-192405

(43) Date of publication of application: 26.11.1982

(51)Int.CL

COSF 2/44

(21)Application number: 56-065168

(71)Applicant: TEIJIN LTD

(22)Date of filing:

01.05.1981

(72)Inventor: YAMAURA MICHIO

(54) EXPOSURE TO LIGHT IN LIQUID.

(57) Abstract:

PURPOSE: To carry out efficient and exact removal of surface tack, by immersing a cured product of a radical-polymerizable resin in an aqueous solution of a thiourea oxide compound or an aqueous solution of a thiourea (oxide) compound and an oxidizing agent and exposing the cured product to light.

CONSTITUTION: A cured product of a radical-polymerizable resin containing a prepolymer having polymerizable double bonds in the molecule and/or a soluble polymer, a radical-polymerizable unsaturated monomer, a polymerization initiator, etc., is immersed in an aqueous solution of a thiourea oxide compound (e.g., thiourea dioxide) or an aqueous solution containing a thiourea compound (e.g., methylthiourea) and/or a thiourea oxide compound and an oxidizing agent (e.g., hydrogen peroxide). Next, the mixture is exposed to light and washed to eliminate the surface tack of the cured product. Here, the exposure to light is carried out by using a source of actinic light, such as an ultraviolet fluorescent lamp, mercury vapor lamp or sunlight.

LEGAL STATUS

Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

Patent number

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

сејеснонј

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑩ 公開特許公報 (A)

昭57—192405

⑤Int. Cl.³C 08 F 2/44

識別記号

庁内整理番号 7102-4 J ❸公開 昭和57年(1982)11月26日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 6 頁)

69液中後露光法

20特

願 昭56-65168

②出 願 昭56(1981)5月1日

⑩発 明 者 山浦道雄

八王子市中山1073—183—71— 16

⑪出 願 人 帝人株式会社

大阪市東区南本町1丁目11番地

個代 理 人 弁理士 前田純博

明 細 書

1. 発明の名称

第中 44 包 光 法

- 2 存許請求の範囲
 - 1 ラジカル宣合反応性樹脂の硬化物を浸渍液 被優下、露光することによりその表面粘着性 を除去する液中接露光法において、当該浸渍 被が酸化チオ駅素系化合物の水溶液又はチオ 駅業系化合物及び/又は酸化チオ駅素系化合 物と酸化剤とを含有する水溶液であることを 特徴とする液中装露光法。
 - 2 当該酸化チオ尿素系化合物が酸化チオ尿素 及び/又は脂肪族系チオ尿素の酸化物である 特許請求の範囲第1項記載の液中接露光法。
 - 3. 当該チオ尿素系化合物がチオ尿素及び/又は脂肪族系チオ尿素である特許請求の範囲第 1 項記載の液中後露光法。
 - 4 当該浸渍液が塩基性化合物を含有する特許 請求の範囲第1項記載の液中後郵光法。

1. 発明の詳細な説明

本発明はラジカル重合反応性樹脂硬化物を液中後露光して表面を非粘着化する方法に関する

活性光線によつてラジカル重合硬化する光硬化性樹脂組相物や、熱によりラジカル重合硬化する熱硬化性樹脂組成物は、空気硬化性でない限り、硬化操作時空気に触れていた表面は、粘着性を有している。との粘着性のために硬化物は実用上使用に堪えない事になる。特に光硬化性樹脂を用いて印刷用限材を作る場合、顕著である。

一般に光硬化性樹脂の製造方法は、一定の厚さに成形した光硬化性樹脂層またはこれを支持体に支持させたものに、ネガフィルムなどのパターンを通して活性光線を照射する事により像形成電光を行つたのち、未露光部を例えば善剤またはアルカリ水溶液等で処理を行って溶出除去し、必要ならば更に版面の洗浄処理を行う工程からで乾燥又は乾燥と同時に後露光を行う工程から

なつている。

ы

特に紙類母型用原版を作成する場合や、耐刷 力の高められた版を作成する場合には、レリー フ爾像の硬度および強度を増大させるために、 従来上記の後貫光処理は、充分に乾燥又は乾燥 しながら、画像部と非画像部の光硬化反応を更 に進めて、レリーフ画像部分を完全硬化させる 事が行なわれている。しかしこのように光硬化 性樹脂版を乾燥、又は同時に後露光する方法で は、光硬化反応が空気中の農業により阻害され る事が多いために、単に版に活性光線を照射す るのみではレリーフ面像の側面、即ち像形成器 光により光硬化された部分と未露光部である非 便化部分との界面を完全に硬化させるのに長時 関を要し、しかも硬化は必ずしも確実ではなか つた。この残つた粘着性のために、紙温取りの 際に限と紙型用紙とが粘着したり、印刷を行な う際版面に紙粉が附着し、目詰りを起したりす るなど種々の問題が生じた。特に小さい独立点。 細野線などのレリーフ画像の体積にくらべて例

面積の大きい面像は上述の如き後属光方法では 個面を完全硬化させる事が出来ないために、一 層問題が生起していた。更に米国等許第3210187 号明細書に示されたような両面電光法により製 版を行う場合には裏面電光によつて支持体表面 に形成された光硬化性樹脂の硬化層表面も同様 に粘着性が残るため、同様のトラブルが生じる 事が多かつた。

とのため、これを解消するべく従来いくつかの方法が試みられている。例えば、米閣特許第3、7 2 3,1 2 0 号明細書,特公昭 5 2 - 4 8 8 4 5 号公報,特開昭 5 0 - 2 0 7 0 号公報,特開昭 5 3 - 1 4 3,6 6 9 号公報等にその方法が提案されている。特に前 3 者は液中後露光に関するものである。

例えば、光硬化性樹脂の像形成処理と未露光部の除去処理(含洗浄処理)後、光硬化性樹脂 服のレリーフ面を液体に浸漉した状態で版面に 活性光線を照射する方法である。しかしこの方 法では確かに粘着性の程度は低下するが、未だ 粘着性が残つており、必ずしも充分に非粘着化

しうる方法ではない。

本発明者は、かかる従来方法の欠点を解消すべく水中での後露光方法について鋭意検討した結果、安全衛生上問題ない特定の化合物の水・ 液中で後露光することにより着るしく向上した 非粘着化効果がもたらされることを見出し本発 明方法に到達した。

即ち本発明は、ラシカル重合反応性樹脂の便化物を浸漬液中で解光することによりその表面粘着性を除去する液中後露光法において、当該浸渍が酸化チオ尿素系化合物の水溶液又はチオ尿素系化合物及び/又は酸化チオ尿素系化合物と酸化剤とを含有する水溶液であることを特徴とする液中後露光法である。

本発明にいうラジカル重合反応性樹脂としては次の如き組成物をあげることができる。

重合性 2 重約合を分子中に少くとも 1 個以上 有するプレポリマー及び/又は可称性ポリマー ラジカル重合性不飽和モノマー及び必要に応じ て加えられる熱食合開始朝又は光重合開始剤を 合むラジカル重合反応性鬱脂組成物であり、例 たばブレポリマースは可容性ポリウレタン、 和ポリエステル、不飽和ポリウレタン、ポセンアクリレート、ポリアミドの 和エポヤンアクリレーブタジエン熱可塑性エンクストマー、スチレンーイソブレン熱可塑性とこった。 ストマー(例えば、先音会報、特公昭43-19125号公報、特公昭43-19125号公報・特公昭43-19125号公報・ 6188号公報、特開昭47-37521号のたい 6188号公報、特開昭47-37521号のたい 6188号公報、特開昭47-37521号のたい 6188号公報、特開昭47-37521号のたい 6188号公報に開示されたの等を 39-14805号公報に開示されたもの等を あげる事ができる。

次に本発明に用いる酸化チオ尿素系化合物は
チオ尿素化合物を過酸化水素等で酸化する。例えば二酸化チオ尿素は
お下チオ尿素水溶液に過酸化水素水溶液を
液で、酸化反応後冷却下析出せる結晶として
おの、又アリルチオ尿素の過酸化水素による酸
化物もチオ尿素の場合と同様に行われ、
冷却で
結晶が析出しないので、そのまま溶液の状態で

使用する事が出来る。

本発明に用いるチオ尿素系化合物としては具体的には次の如き化合物をあげる事ができる。

チオ尿素、メチルチオ尿素、エチルチオ尿素、 エチレンチオ尿素、ブロビルチオ尿素、アリル チオ尿素、ブチルチオ尿素、N.N'ージメチルチ オ尿素、N.N'ージエチルチオ尿素、N.Nージア リルチオ尿素、N.Nージブチルチオ尿素、N.N' ートリメチルチオ尿素、N.N'ージメチルエチル チオ尿素、N.N'ージメチルアリルチオ尿素、テ トラメチルチオ尿素、フェニールチオ尿素、 N.N'ーフェニールメチルチオ 尿素、N.N'ージフ エニールチオ尿素等である。

これらのチオ尿素の中で好ましくは脂肪族系 チオ尿素化合物であり、更に好ましくはチオ尿 素、メチルチオ尿素、エチルチオ尿素、エチ ンチオ尿素、アリルチオ尿素、N,N'ーシメチル チオ尿素、N,N'ートリメチルチオ尿素等の水溶 性チオ尿素化合物である。これらのチオ尿な化 合物は単独又は2種以上混合使用してもよい。

次に本発明の酸化チオ尿素系化合物をチオ尿素化合物の酸化により得る場合の酸化剤として過酸化水素をあげることが出来る。

本発明においては酸化チオ尿素系化合物の水溶液のみでなく、酸化チオ尿素を生成するべき水溶液も採用できる。

本発明で使用する(酸化)チオ尿素系化合物の機度は高い方が好ましく、 0.05 重量がより低くなると実質的効果が少い。一方飽和濃度以上に高くして懸濁状態でも効果があり使用上何等さしつかえない。

次に酸化チオ泉素乳化合物の水溶液の効果が少い場合は積々の塩基性化合物を更にこのの塩素乳性化合物を可したの塩素化のの塩素化のの塩素性化合物をする。の塩素性化合物をはてルカリはは、水溶性化合物を使りませる。例えば、リウム、水溶性化カルシウム、水溶性化カルシウム、水溶性化カルシウム、水溶液ができる。

有機化合物としては例えばアミン化合物が挙げ られ具体例としてモノエタノールアミン, ジェ タノールアミン, トリエタノールアミン, N-メチルジェタノールアミン、 N ーエチルジェタ ノールフミン。 N ーポリオキシエチレンラウリ ルアミン、ジエタノールアニリン、ピリジン等 をあげる事ができ、又有機カルボン酸金属塩と しては酢酸、プロピオン酸、酪酸、杏草酸、カ プロン酸,カプリル酸,ラウリン酸,ミリスチ ン限、パルミチン酸、オレイン酸、マロン酸、 コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン 殴勢のナトリウム。 カリウム塩等をあげる事が できる。とれらアルカリの最度は使用酸化チオ 尿素系化合物(二酸化チオ尿素の場合、1モル が1当量)に対し、当量以下でもよいが、好ま しくは当量であり、当量以上でもよい。又完全 解解せず乳化懸濁している場合も充分その効果 を発揮し得る。これらアルカリは偶合使用して もよい。

本発明における姿面の非粘着化方法は前記し

本発明に使用する水には、これ以外に水に糟解する各種液体を加える事ができる。これらの液体としてはメタノール、エタノール、エチレングリコール、テトラヒドロフラン、アセトン、ジメチルホルムアミド等をあげる事が出来る。水にこれらの液体を加えただけの水溶液では、その結果は水単数の場合と同じできない。

デイスプレー,ネームプレート等),盤料,コーテイング材料分野にも用いる事ができる。

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明 する。

合成例 1

本発明に用いられる活性光線線としては、低 圧水銀灯、高圧水銀灯、紫外線蛍光灯、カーボ ンアーク灯、セキノンランブ、ハロゲンランプ、 太陽光等をあげる事ができる。

本発明方法は印刷版材用レリーフの形成化等に有効であるが、各種のレリーフ画像(装飾用

合成例 2

末端基に水漿基を有する平均分子量 2 0 0 0 のポリブタシエングリコール (日本曹連製 * NISSO-PBG 2000 *) 5 7 5 8 の他は合成例 1 と同様にして光硬化性樹脂組成物を得た。

合成例 3

合成例 4

合成例 5

合成例 1 で得られた光硬化性樹脂組成物中、 ペンソインエチルエーチルの代りにペンソイル パーオキサイド 1 0 8 を用いた他は同じ組成の

を有する硬化物を得た。次いで実施例1と同様 に、1 多二酸化チオ原素、1 多トリエタノール アミン水溶液中にて露光を行つた。得られた硬 化物の表面は全く粘着性がなくなつていた。

突施例3

合成例1,3で得られた光硬化性樹脂組成物を用い、次の方法にて、光重合による露光処理、未露光部の洗浄除去(合成例1についてはクロロセン、合成例3については15度酸ソーダ水溶液を使用)し、乾燥を行つて凸限印刷用の樹脂版を得た。

即ち、水平に設置したガラス板上にネガフイレルムを置き、その上に厚さ12gのポリエチリにその上に前記組成物を 0.7 mmの厚さに重ね布にた。 次いでこの組成物の上にハレーション防止た。 次び接着層を有する 0.1 5 mm のポリエチンカテレフタレートフィルムを重ね密着させ、ネを組プレフタレートフィルムを重ね密着させ、ネを組プレフタレートフィルムを重ね密着させ、ネを組プレフタレートフィルムを重ね密着させ、ネを組

熱硬化性樹脂組成物を得た。

实施例 1

突施例 2

合成例 5 で得られた無硬化性樹脂組成物を、3 0 0 μの鋼板に 1 mmの厚さに塗布し、 1 0 0 で、 1 5 分間加熱して、表面に着るしい粘着性

合わせた光源を用いて10分間蓄光した。

次いで得られた樹脂版を1 多二酸化チオ尿素、1 多苛性ソーダの水溶液に浸漉しながら、レリーフ側より 1.5 km 高圧水鉄灯で 5 分間無光した。この結果、レリーフ側面の粘着性は除去され、粘着性に起因する紙粉よごれ等の印刷上のトラブルは起きず良好な印刷物を与えた。

実施例 4

夹施例 5

合成例1の光硬化性樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にして着るしい袋面粘着性を有する光硬化物を得た。次にこれを各種水溶液に浸渍しながら、1.5km水銀灯で5分間露光し、風乾した。それらの結果を下表に示すが、本発明である実験Ma.1、2、3、5、7のみが表面非粘着化する事がわかる。

安徽 位 各體水溶液	1	2	3	4	5	6	7	8
1 多二酸化チオ尿素	含有	同左	岡左	-	含有	_	同左	_
アルカリ・	-	1 多 重映像 ソーダ	1 % ラウリ ル 保設 ソーダ	同左	1分けり オキシェ チレンラ クリルア ミン	同左	1% ジエタ ノール アミン	_
その他	-	_	-	-	-	_	30% グリセ リン	同左
麥面粘着性	非	同左	同左	有	非	有	丳	有

実 施 例 6

合成例 1 で得られた先硬化性樹脂組成物を用いて実施例 3 と同様に行つて、レリーフ偶面に

kff 高圧水銀灯で 5 分間 第光した。得られた光硬化物の表面は全く非粘着化していた。

実施例 8

実施例でにおいて、アリルチオ尿素の代りに テトラメチルチオ尿素を用いる他は同じ条件、 方法にて行い、実施例 8 と同様に全く表面非粘 着化した光硬化物を得た。

> 等 許 出 顧 人 常 人 株 式 会 社 代理人 弁理士 前 田 純 何



粘着性のある樹脂版を得た。次いでこれを次表の如き各種浸漬条件下で露光を行い、次表に示す結果を得た。

条 件 実験地	1	2	3	4
二酸化チオ尿素濃度例	0.05	0.01	-10	同左
Na,CO, 優度 (6)	0.05	0.01	1.0	同左
ランプ出力 🗑	1500	育左	15	1500
第 光 時 間 (分)	5	同左	5	1
質 面 粘 着 性	非	若干有	非	非

上表より二酸化チオ尿素機度が高いと非粘着 化効果が大きい事がわかり、ランブ出力、電光 時間の影響が小さい事がわかる。

字单例:

合成例1の光硬化性樹脂組成物を用いて実施例1と同様にして表面の粘着性の着るしい光硬化物を得た。次にこれを過酸化水素とアリルチオ尿素との反応混合液に15トリエタノールアミンを加えた水溶液に慢慢し、この状態で1.5